

繊維集合体のぬれに関する研究

— ダウンの浸漬ぬれについて —

川瀬徳三・邨田悦子・藤井富美子・皆川 基

Studies on Wetting of Fibrous Assemblies

— Immersional Wetting of Down —

TOKUZO KAWASE, ETSUKO MURATA, TOMIKO FUJII, AND MOTOI MINAGAWA

序 論

液体が固体表面から気体（多くの場合は空気）を押し、新たに固液界面を形成する現象をぬれ（Wetting）と言う。従って、ぬれは液状油污れの付着のしやすさ（言い換えれば除去のしやすさ）と関連があり、ぬれの解析は洗浄を研究する時重要な手がかりを与える事が多い。ぬれには、(1)ガラス表面上を水やアルコールが薄膜状に広がるような拡張ぬれ（spreading wetting）、(2)紙や布などの繊維集合体に水が浸み込んでいくような浸漬ぬれ（immersional wetting）、(3)ガラス面上に水銀滴を置いた場合のような付着ぬれ（adhesional wetting）の3つのタイプがある¹⁾。

ぬれの尺度としては、液滴が固体面と接する点において液体面に対して引いた接線と固体面とのなす角（接触角） θ が一般に用いられる。固体および液体の表面張力を各々 γ_s および γ_l 、固体と液体との界面張力を γ_{sl} とすると、接触角 θ を用いて上記3種のぬれにおける仕事 W が、Young-Dupréの式を適用する事によってそれぞれ次式であらわされる²⁾。

$$W_s = \gamma_s - \gamma_{sl} - \gamma_l = \gamma_l (\cos \theta - 1) \quad (1)$$

$$W_i = \gamma_s - \gamma_l = \gamma_l \cos \theta \quad (2)$$

$$W_a = \gamma_s - \gamma_{sl} + \gamma_l = \gamma_l (\cos \theta + 1) \quad (3)$$

ここで W_s 、 W_i 、 W_a はそれぞれ、拡張ぬれ、浸漬ぬれ、付着ぬれにおける仕事をあらわす。 W が正で大きな値をとる程そのタイプのぬれが起こりやすいことになる。

しかし、接触角は測定方法により異なる値が得られる事が多く、また接触角は同一液体に対する種々の固体面のぬれの比較には適しているが、液体（溶媒）が異なったり、さらに溶質や濃度が異なる溶液間の比較などには

適していない事も知られている³⁾。

ところで、繊維の様に多孔質で粗い固体表面を有している場合、同じ原料からできたなめらかな面における真の接触角 θ とはかなり違ったみかけの接触角 ϕ を与える。

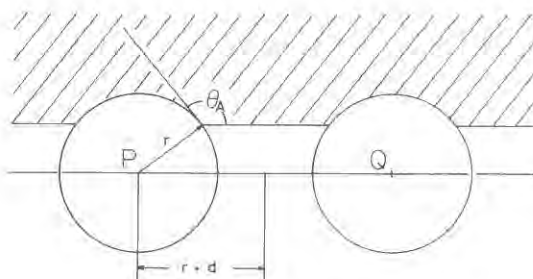


図1 Cassie-Baxter モデル

これら2つの接触角 θ と ϕ の関係については、すでにCassieとBaxterによって、繊維織物と似た構造の平行円筒からなるモデル（図1）を用いて次の様な式が成立する事が明らかにされており、構造とぬれの間には密接な関係がある事が示されている⁴⁾。

$$\cos \phi = f_s \cos \theta - f_a \quad (4)$$

$$\text{ただし } f_s = r(\pi - \theta_A) / (r + d) \quad (5)$$

$$f_a = 1 - r \cdot \sin \theta_A / (r + d) \quad (6)$$

ここで、 f_s 、 f_a はそれぞれ液体と接している繊維および空気の面積率をあらわし、 r 、 d 、 θ_A は円筒の半径、円筒間の距離の1/2および液体の前進接触角である。

しかしこのモデルはポリエステルやナイロンのような疎水性繊維のモノフィラメントメッシュスクリーンなどの簡単な系にしか適用出来ないであろう。実際に着用される衣類の大部分はフィラメントではなくステープル織

物であり、また木綿やレーヨンなどの親水性繊維では疎水性繊維とは異なり液体の浸透・毛管吸収及び膨潤などの作用を考慮する必要があり単純に繊維集合体のぬれに対し接触角を尺度として用いるには問題がある。

繊維や紙などの固体組織への液体の浸透は、内部に保持されていた空気の出しをとまなう事から、浸漬ぬれの解析が浸透現象を扱う事により行なわれて来た。しかし、織物のような基質では単位重量当りに基質内部に保持されている空気量は少なく、基質自体の毛管吸収・膨潤による毛管の変化などの作用も考慮しなければならない。

そこで本研究では、繊維集合体のモデルとして基質単位重量当りの空気保持量が大きく、毛管吸収や膨潤などの作用を無視する事が出来る水鳥羽毛（特にダウン）を選び、従来界面活性剤溶液の浸透力試験に用いられて来たハイドロメーター法を適用する事により浸漬ぬれの解析を試みた。

実 験 方 法

I. 材料

1. ダウン

実験材料には、中国産グレー羽毛（ダウン率70%）よりダウンのみを選別したものを用いた。原羽毛ダウン及びエチルエーテルで4時間ソックスレー抽出を行った脱脂ダウンの両者を試料に供した。

2. 界面活性剤

界面活性剤としては、オレイン酸ナトリウム（和光純薬、特級）、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（和光純薬、化学用 以下DBSと略す）、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム（ライオン、以下AOS）を、また湿潤剤としてAerosol-OT（American Cyanamide Co., 以下AOT）と非イオン系湿潤剤エマルゲン709（花王アトラス）を用い、それぞれ0.005%から0.3%濃度まで各種水溶液を調整した。

II. 走査型電子顕微鏡によるダウンの構造の観察

日本電子製JEM-100B-ASID型走査電子顕微鏡を用い、オスミウム酸で固定した試料を銀接着剤で支持台に固定し、Au-sputter coatingを行った後、加速電圧5～10 kV, 70～100 μ Aでダウンの構造を観察した。

III. ハイドロメーター法

1. ダウンの空気保持量

ダウン内部に保持される空気量は、繊維の界面活性剤による浸透力試験法として採用されているハイドロメ

ター法を改良して求めた。

測定は図2のようにハイドロメーターの下部に水中重



図2 ハイドロメーターと金網の図

量既知の金網（縦1.5cm, 横2.5cm, 2つ折間隙0.1cm）を取りつけ、温度20℃, 湿度60%に調整したデシケーター中に24時間放置後重量を測定したダウンを金網にはさみこむ。これを25℃の蒸留水にひたし、平衡に到達したのを確かめてのち、ハイドロメーターの目盛を読み次式(7)に従ってダウンの空気保持量を算出した。

$$V = (A_n - A_d) \cdot f = [(A_n - A_d) \cdot W] / [(A_n - A_0) \cdot d] \quad (7)$$

ここでV: ダウンの空気保持量 (cm)

W: 金網の水中重量 (g)

d: 25℃における水の密度

A_n : ハイドロメーターのみの目盛

A_0 : 金網取付け時のハイドロメーターの目盛

A_d : ダウン装着時のハイドロメーターの目盛

f: ハイドロメーターの目盛を1目盛沈めるのに必要な水中負荷重量

なお算出に際しダウン重量は金網の重量に比べかなり小さい(0.5%以下)ので無視出来るものとした。

2. 界面活性剤水溶液中におけるダウンのぬれ

1の操作と同様に、25℃における各種界面活性剤水溶液によるダウンのぬれの時間変化を測定した。

すなわち、ハイドロメーターを試料と共にひたし、時間の経過につれて沈降するハイドロメーターの目盛を読み、次式(8)を用いて各時間におけるハイドロメーターの沈降率を求めぬれの尺度とした。

$$H_t = (A_t - A_n) / (A_d - A_n) \quad (8)$$

ここで H_t : 時間t (秒)におけるハイドロメーターの沈降率 (ダウンのぬれ率)

A_t : t秒後のハイドロメーターの目盛

式(8)で求まる沈降率 H_t は、ダウン内部に保持されている空気に残存率を示すものであるが、同時にダウンの

ぬれの程度に比例していると考えられるので、ダウンのぬれ率という表現を採用した。

結果及び考察

I. ダウンの構造

写真から認められるように、ダウンは中央に小さな核を有し放射状に細かくしなやかな羽枝がのび、さらに左右に繊細な小羽枝が派生している。この小羽枝表面は疎水性で、小羽枝間には数ミクロンの間隙が存在している。

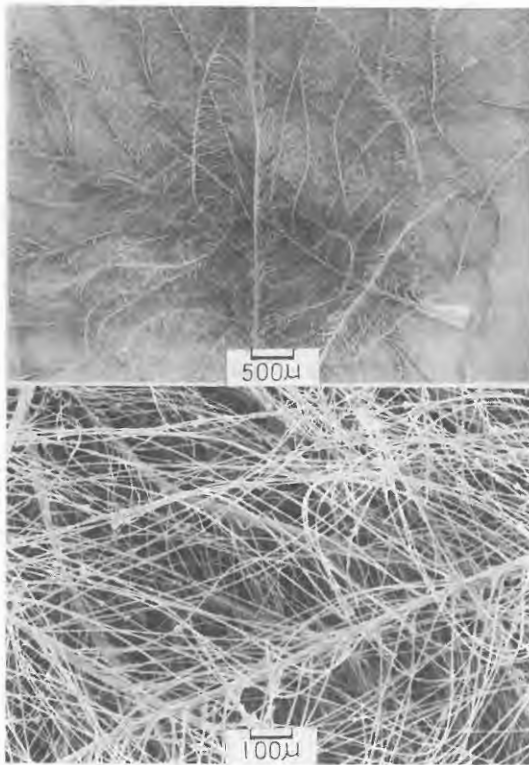


写真1 原羽毛ダウンの微細構造(走査電子顕微鏡)

ダウンの繊維集合体としての構造は必ずしも平行円筒状とはいえないが、Cassie, Baxterモデルによる解析を試みた。(4)式において d/r を固定し、 θ を変化させ、みかけの接触角 ϕ を求めると、図3に示す結果を得た。写真よりダウンの場合には $r=1\mu$ 、 $d=4\mu$ と読みとれるので $n=5$ に対応する。したがって、図3より $\phi > \theta$ が常に成立し、 ϕ は 90° (浸漬ぬれの限界) より常に大きい。この構造形態に起因する接触角の増大が、ダウン内部空気層への水の侵入を妨げぬれにくくしている事が理解される。このようにダウンの空気保持量はぬれの一つの尺度として考える事が出来る。

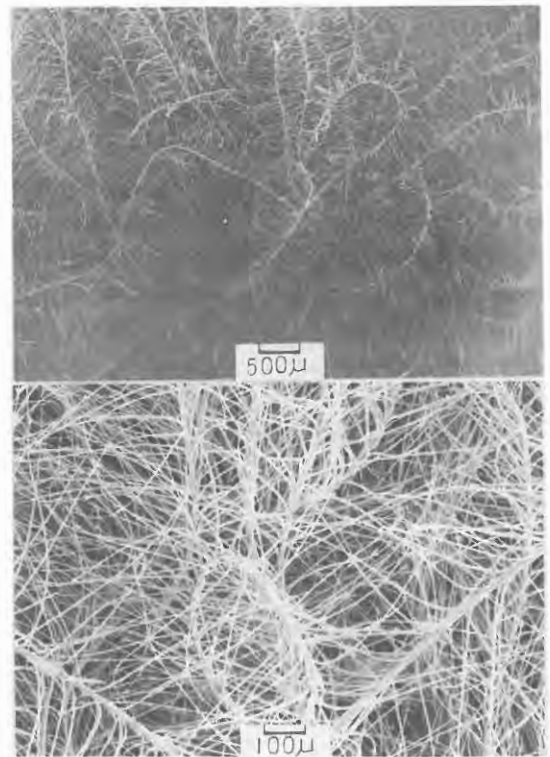


写真2 soxhlet 抽出による脱脂ダウンの微細構造(走査電子顕微鏡)

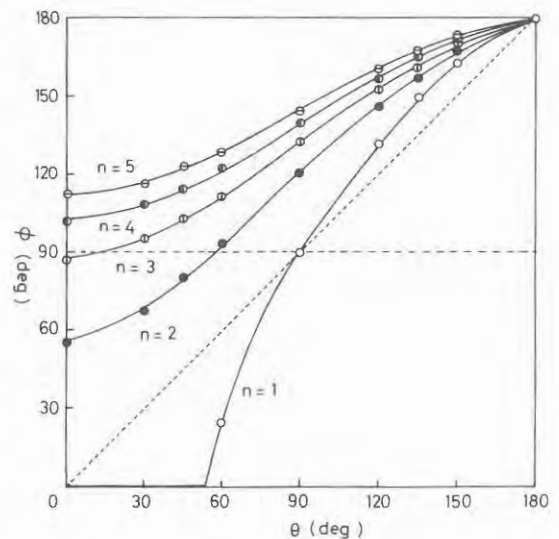


図3 Cassie-Baxter の式より求めた、みかけの接触角 (ϕ) と真の接触角 (θ) の関係

$$n = 1 + (d/r) \quad \text{または} \quad r/(r+d) = \frac{1}{n}$$

一方、脱脂ダウンにおいてもこの微細構造は完全に保持されており、空気保持量に関しても大きな変化はないであろうと推測される。この点については次のハイドロメーター法による実験結果からも支持される。

II. ハイドロメーターによる解析

顕微鏡観察の結果、羽枝・小羽枝の構造形態が空気内蔵に大きく寄与しており、これがダウンが極めてぬれにくい理由の1つと考えられる。そこで、この空気保持量を明確な数値としてとらえるために、内部に保持される空気による浮力を算出する事が可能なハイドロメーター法を利用して実験を行った。

1. 空気保持量について

測定はダウンを金網にはさんだものを試料とし、平衡に到達したハイドロメーターの目盛から式(7)を用いて、空気保持量 V (cc) を求めた。

試料ダウンの重量と空気保持量の関係を、原羽毛ダウンおよび脱脂ダウンについて図4に示した。

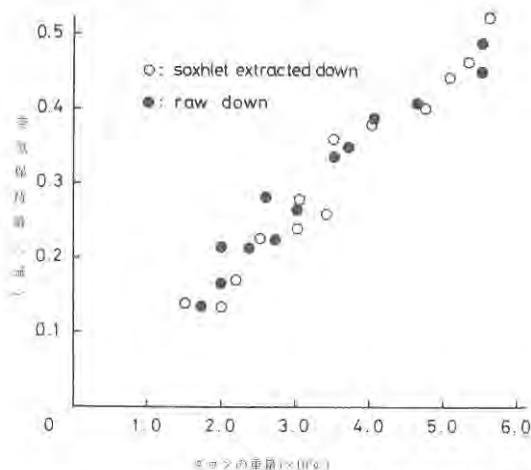


図4 空気保持量(V)とダウンの重量(m)との関係

ダウンの空気保持量を V (cc)、重量を m (g) として得られた結果は、高い相関のもとで、原羽毛ダウンおよび脱脂ダウンに対しそれぞれ次式(9)、(10)で関係づけられた。

$$\text{原羽毛ダウン} \quad V = 78.9m + 3.97 \times 10^{-2} \quad (\text{相関係数 } r = 0.9712) \quad (9)$$

$$\text{脱脂ダウン} \quad V = 99.5m - 3.98 \times 10^{-2} \quad (\text{相関係数 } r = 0.9706) \quad (10)$$

しかし、両ダウンの結果をまとめて解析したところ、やはり高い相関のもとで式(11)に統一する事ができた。

$$V = 83.8m + 4.8 \times 10^{-3} \quad (\text{相関係数 } r = 0.9487) \quad (11)$$

原羽毛ダウン、脱脂ダウンに対し V と m の関係が一つ

の式(式(11))であらわされた事は、両ダウンともにダウン単位重量当りの空気保持量は同じである事を示しており、ダウンの空気保持量は主として構造形態によるものであり羽毛表面の付着油脂は水に対するぬれを考える限り殆んど影響はないと考えて良い事を意味している。

言いかえると、両ダウンは構造形態・空気保持量が同じである事から、水に対するぬれに差はないと言える。

2. 界面活性剤水溶液による浸漬ぬれについて

洗浄を考える場合、第一過程に起こる現象はぬれであり、ぬれが起こらなければ洗浄効果は期待出来ない。ところで前述の結果から認められるように、ダウンは多量の空気を保持する構造を有す事により、外部からの水の侵入を防いでいる。この空気を液体と置換していく事が浸漬ぬれ現象であり、衣類の洗浄・染色・加工などで重要な現象である。

繊維集合体が界面活性剤水溶液などの液体中に浸漬されると浸漬ぬれが生じ、液体が内蔵されている空気を置換し、残存空気量を減少させる事により浮力を減少させる。その結果、ハイドロメーターは沈降し、最終的にハイドロメーターの原点まで目盛は変化する。ぬれを数字としてとらえるには接触角測定によるのが一般的であるが、序論で述べた様に繊維集合体では適用に問題があるので、ハイドロメーターの沈降速度は空気保持量の減少速度を反映している点に注目し、ぬれの変化をあらわす尺度とみなしダウンのぬれ率という表現を用いた。

各種界面活性剤によるハイドロメーターの沈降率(ダウンのぬれ率)と時間の関係を図5に示した。また界面活性剤濃度に対する30秒後及び90秒後における原羽毛ダウンのぬれ率の関係を図6に、界面活性剤の各種濃度(0.01, 0.05, 0.10%)での原羽毛ダウンのぬれ率の経時変化を図7に示す。

図5(a)に示す様に、オレイン酸ナトリウムの種々の濃度におけるぬれ率の経時変化は、cmc(文献値⁵⁾, 0.046%)以下の濃度0.01%では原羽毛ダウンと脱脂ダウンに対する界面活性剤の浸透効果は異なっている。すなわち、(1)最終平衡時におけるぬれ率は原羽毛ダウンよりも脱脂ダウンに対する方が大きい、(2)一定値(平衡値)に到達するのに要する時間は脱脂ダウンの方が短い。

しかし、界面活性剤濃度の増大につれ上記の差は次第に小さくなり、cmc近傍の濃度0.05%では浸漬ぬれが両ダウンとも完全に起った。さらに高濃度の0.10%では測定開始後30秒以内に両ダウンとも浸漬ぬれは完了していた。

前述の結果によると、ぬれの程度は液体と置換される空気量、すなわち繊維集合体の構造に関係していると考

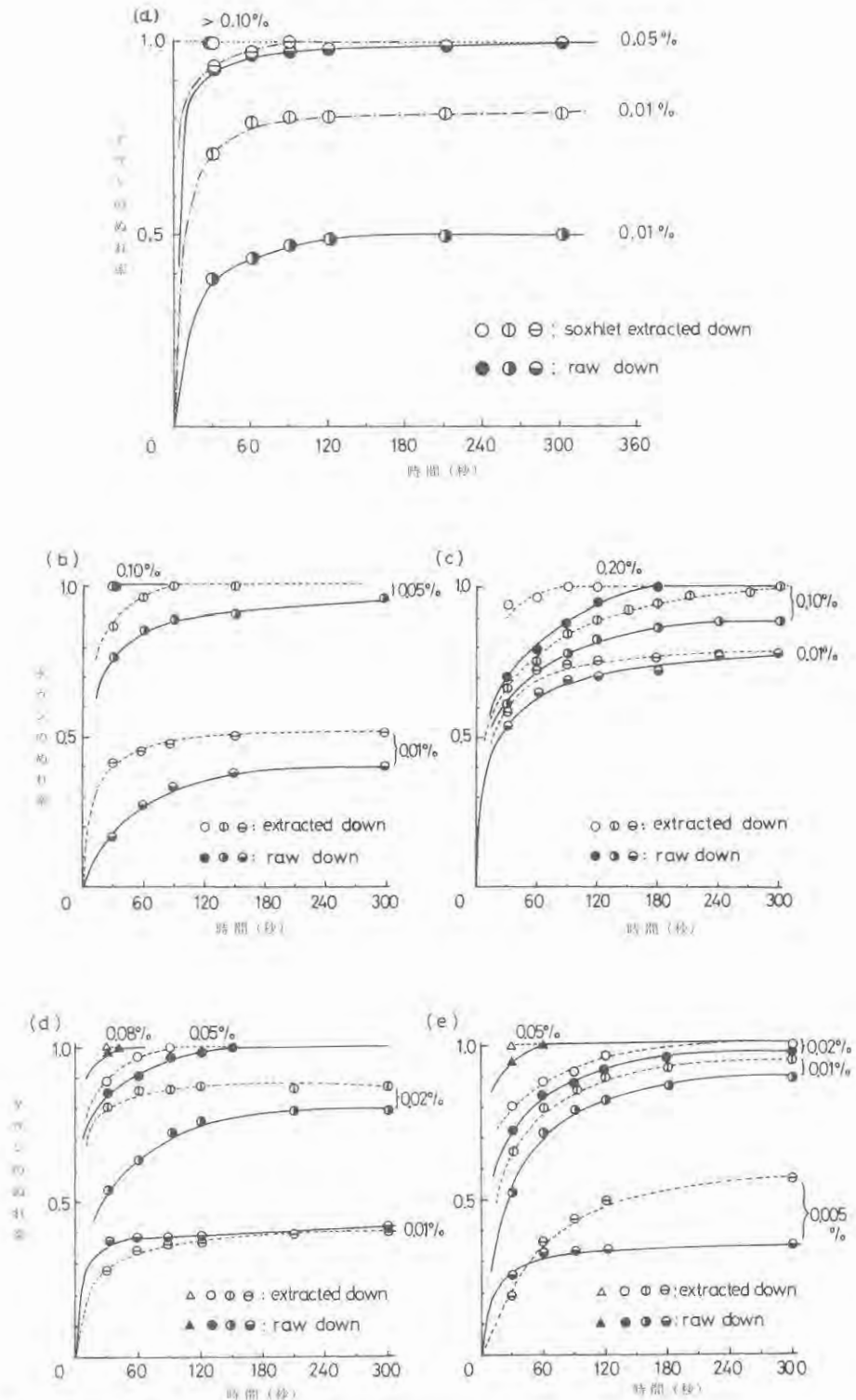


図5 種々の濃度の各種界面活性剤水溶液中におけるダウのぬれ率と時間の関係
 (a)オレイン酸ナトリウム (b)ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (c) α -オレフィンスルホン酸ナトリウム
 (d)エロゾル OT (e)エマルゲン709

えられるが、一方構造のみが因子であるとする、原羽毛ダウンと脱脂ダウンの構造に差はないことから最終平衡ぬれ率や平衡到達所要時間は同じでなければならない。しかし、結果はこの考えに反している。この事は、表面張力の高い水に対するぬれにくさは構造形態による空気量に大きく左右されるが、界面活性剤溶液のように表面張力の低い液体においては構造のみではなく固体表面の疎水性、つまり表面に付着している油脂がぬれに対して第2の要因として作用するとして説明される。

この傾向は他の界面活性剤溶液の結果でも認められ、DBS (cmc, 文献値⁶⁾, 0.042%) や AOT (cmc, 文献値⁷⁾, 0.030%) では約 0.08% 濃度で、また非イオン系湿潤剤エマルゲン709では約 0.03 % 濃度で両ダウンとも最終ぬれ率が 1.0 となり、時間の差もなくなった。

界面活性剤が AOS (cmc, 文献値⁸⁾, 0.27 %) の場合、濃度の増大にしたがい最終値は大きくなるがダウンの種類による差はそれ程大きくなく両ダウンとも低濃度においても高いぬれ率を与えた。しかし、浸漬ぬれが完了するのに要する時間に関しては、同一濃度の他の界面活性剤と比べて長時間を要する事も判った。

この AOS の特異性は図 6 に示した原羽毛ダウンのぬれ率と界面活性剤濃度との関係に明確に認められる。AOS 以外の界面活性剤では濃度が 0.10 % 以上では 30 秒後にぬれが完了しているが、AOS では濃度が 0.20 % の高濃度にもかかわらず 90 秒後においても 0.85 程度のぬれ率にしか達しておらず、他の 4 種の界面活性剤と比較すると AOS は一見浸透に及ばず効果は小さいという結果が得られた。

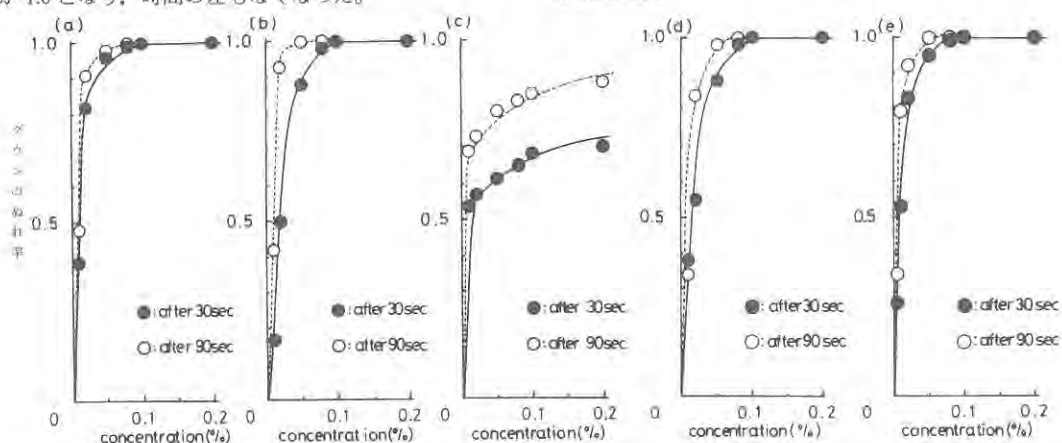


図 6 30秒後および90秒後における原羽毛ダウンのぬれ率と界面活性剤濃度の関係
(a)オレイン酸ナトリウム (b)ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (c) α -オレフィンスルホン酸ナトリウム
(d)エロゾル-OT (e)エマルゲン709

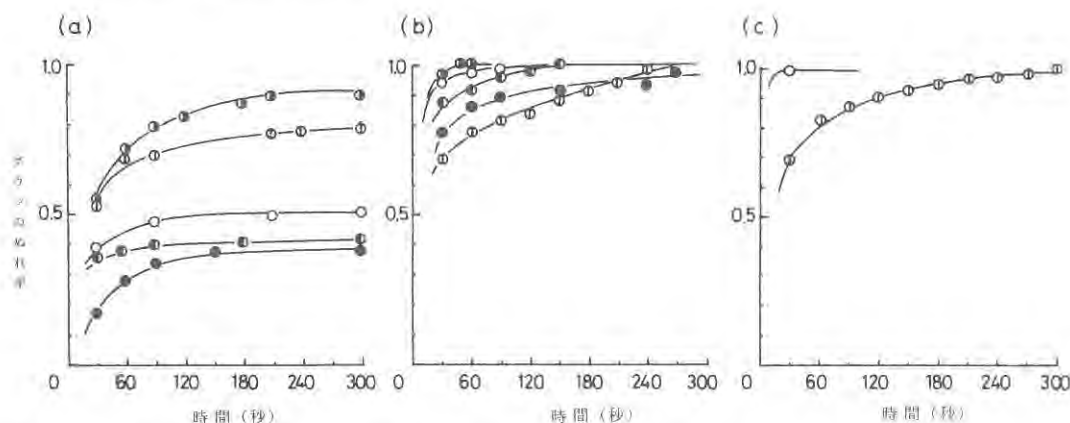


図 7 同一界面活性剤濃度における原羽毛ダウンのぬれ率の時間変化の比較
(a) 0.01%, (b) 0.05%, (c) 0.10%
○: オレイン酸ナトリウム, ●: ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム, □: α -オレフィンスルホン酸ナトリウム,
■: エロゾル-OT, ○: エマルゲン709

一方、図7に示した同一界面活性剤濃度（0.01, 0.05 および 0.10%）でのぬれに及ぼす効果の比較から、AOS の浸透効果は小さいと単純に結論する事は出来ない。

すなわち、界面活性剤濃度が低い時（0.01%）には、原羽毛ダウンに対する界面活性剤の浸透力は、

エマルゲン709 > AOS > オレイン酸ナトリウム > AOT > DBS

の順で AOS は湿潤剤の AOT よりも大きな効果を有している。しかし、cmc 近傍の 0.05% と濃度が高くなると順序が逆転し、

エマルゲン709 > オレイン酸ナトリウム > AOT > DBS > AOS

の順となり、用いた界面活性剤の中では AOS は浸透効果は最小であった。0.10% 濃度では、AOS のみが経時変化を与えた。

AOS 以外の4種の界面活性剤では濃度の増大にともないぬれ率の上昇が明確にあらわれるが、AOS の場合には濃度による差はあまり認められない。これらの事から、AOS の浸透力は単純に他の界面活性剤と比較出来ないと考えられる。

総 括

洗浄や染色では、ぬれは重要な過程の一つである。一般にぬれの評価には接触角が用いられるが、繊維の様な多孔性基質に対しては接触角を単純に尺度として用いるには多くの問題が残されている。

本研究では、繊維集合体の浸漬ぬれについてモデルとして基質単位重量当りの空気保持量が大きく、毛管吸収・膨潤などの作用のないダウンを選び、ハイドロメーター法を利用し速度論的立場から解析を試みた。

界面活性剤を含まない水中に浸漬したダウンの平衡状態におけるダウン内の空気保持量とダウン重量との関係は、原羽毛ダウンおよび脱脂ダウンについて一つの式であらわす事が出来た。これより、ダウンがぬれにくいのはダウンの構造形態に基づくものである事が判った。

界面活性剤溶液による浸漬ぬれでは、最終平衡ぬれ率は脱脂ダウンの方が原羽毛ダウンより大きかった。これは表面の付着油性物質による差であり、このことから構造形態が同じであれば浸漬ぬれでは表面の性質が第2の要因として作用する事が判った。

種々の界面活性剤の比較から、AOS の特異性が明らかとなった。

文 献

- 1) 近藤 保, 鈴木四朗共著: 生活の界面科学, 三共出版社, p. 14 (1977)
- 2) 中垣正幸著: 表面状態とコロイド状態, 東京化学同人, p. 145 (1979)
- 3) Good, R. J.: Surface and Colloid Science, vol. 11, Plenum Press, p. 1 (1979)
- 4) Baxter, S. and Cassie, A. B. D.: J. Textile Inst., 36, T67 (1945)
- 5) 稲葉恵一, 平野二郎編著: 新版脂肪酸化学, 幸書房, p. 114 (1981)
- 6) 日本油化学協会編: 油脂化学便覧, 丸善, p. 693 (1971)
- 7) 日本油化学協会編: 油脂化学便覧, 丸善, p. 699 (1971)
- 8) 佐藤昌子, 田村知佳子, 皆川基: 本紀要, 30, 113 (1982)

(昭和59年11月6日受理)

Summary

Wetting is one of the most important processes in detergency and dyeing.

Generally, a contact angle is employed for the evaluation of wetting of substrate. There are, however, many problems to employ a contact angle as a measure of wetting for the porous substrate like fibers.

In this study, the immersional wetting of fibrous assemblies was analyzed kinetically by utilizing hydrometer technique and chosing down, which contains quite large air volume per unit weight and also is free from capillary absorption and swelling of it, as a model substrate.

Since the relation between self-contained air volume (V, cm^3) and weight of down (m, g) could be represented in one expression, that is $V=83.8m+0.0048$ ($r=0.9487$), whether the down is original (raw) or soxhlet extracted, it was made clear the difficulty for immersional wetting of down is resulted from its own characteristic structure, which was also supported by the results of scanning electron microscope analyses.

In the immersional wetting of down by surfactant solutions, the rates of wetting for soxhlet extracted down were larger than those for raw down. As such difference can be explained in terms of oily materials adhered on the surfaces of downs, it was turned out that the characters of surfaces also affect on immersional wetting as the second factor when there is no difference with respects to their structures.

Finally, in comparison of the results of various surfactants, the peculiarity of sodium α -olefin sulfonate (AOS) in wetting power against fibrous assemblies was made clear.